

CA1 EP 53081E07

Canada, EPS, APCD.

Report EPS 1-AP-73-7 (Revised)

STANDARD REFERENCE METHOD FOR THE MEASUREMENT OF OZONE
IN THE ATMOSPHERE (CHEMILUMINESCENCE METHOD), 1981.

CA 1 EP53081E07



Standard Reference Method for the Measurement of Ozone in the Atmosphere (Chemiluminescence Method)



Earth Sciences Library

Regulations, Codes and Protocols
Report EPS 1-AP-73-7 (Revised)

Air Pollution Control Directorate
July 1981

Canada

ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE REPORT SERIES

Reports pertaining to Regulations, Codes, and Protocols describe current legislation and administrative approaches favoured by the Environmental Protection Service.

Other categories in the EPS series include such groups as Policy and Planning; Economic and Technical Review; Technology Development; Surveillance; Training Manuals; Briefs and Submission to Public Inquiries; and, Environmental Impact and Assessment.

Inquiries pertaining to Environmental Protection Service Reports should be directed to the Environmental Protection Service, Department of the Environment, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 1C8.

**STANDARD REFERENCE METHOD FOR THE MEASUREMENT OF OZONE
IN THE ATMOSPHERE (CHEMILUMINESCENCE METHOD)**

Air Pollution Control Directorate
Environmental Protection Service

Regulations, Codes and Protocols
Report EPS 1-AP-73-7 (Revised)
July 1981

FOREWORD

This standard reference method is to be used to measure the concentration of ozone in ambient air. It replaces the previous version published in November 1973.



Digitized by the Internet Archive
in 2025 with funding from
University of Toronto

<https://archive.org/details/31761056865397>

TABLE OF CONTENTS

	Page
FOREWORD	i
LIST OF FIGURES	iv
1 INTRODUCTION	1
1.1 Scope and Applicability	1
1.2 Derivation	1
1.3 Range	1
1.4 Principle	1
2 MEASUREMENT METHOD	2
2.1 Apparatus	2
2.2 Reagents	4
2.3 Procedure	4
2.4 Calculations	5
2.5 Reliability	5
3 CALIBRATION METHOD	5
3.1 Apparatus	5
3.2 Reagents	9
3.3 Procedure	9
3.4 Calculations	13
3.5 Reliability	13
4 TRANSFER STANDARDS	14
4.1 Ozone Generator	15
4.2 Gas Phase Titration	15
4.3 Wet Chemical	15
4.4 Instrumental	15
REFERENCES	16

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1	CHEMILUMINESCENCE MONITOR	3
2	TYPICAL OZONE GENERATOR	6
3	TYPICAL OZONE SOURCES A - ADJUSTABLE LAMP SLEEVE B - ADJUSTABLE LAMP CURRENT	7
4	ULTRAVIOLET PHOTOMETER	10
5	SAMPLE FLOW PATH FOR CALIBRATION OF THE CHEMILUMINESCENCE MONITOR	11

1 INTRODUCTION

1.1 Scope and Applicability

This standard reference method is to be used to measure the concentration of ozone in ambient air.

1.2 Derivation

This method is based on a method for ozone in ambient air published by the United States Environmental Protection Agency (1, 2).

1.3 Range

Ozone in ambient air in the 10 - 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.005 - 1 ppm) range can be measured using the method.

1.4 Principle

This method specifies a chemiluminescence technique (3, 4) whereby ozone in ambient air is reacted with ethylene and the light emitted at 440 nm is detected by a phototube. The amount of light emitted is proportional to the concentration of ozone and the chemiluminescence technique is specific for ozone in the presence of common air pollutants (4).

The chemiluminescence monitor is calibrated using a dynamic source of ozone of known concentration in air. Ozone-in-air is unstable and consequently it is not available as a standard reference material; however, dynamic sources can be calibrated using an ultraviolet (UV) photometer. This UV photometer is considered to be the primary ozone standard and must be kept in a laboratory and used for no other purpose. Therefore it is usually necessary to use a 'transfer standard' to transfer the accuracy of calibration from the laboratory UV photometer to the chemiluminescence monitor at the sampling site. A transfer standard is any device or procedure that can be referenced to the primary ozone standard and then used at another location to calibrate a chemiluminescence monitor.

The UV photometer measures the amount of monochromatic light that passes through an ozone-in-air mixture in an optical cell of fixed length. This is compared with the amount of light that will pass through ozone-free air in the same cell. Section 3.4 gives more detail.

2 MEASUREMENT METHOD

2.1 Apparatus

The following apparatus shall be used for the measurement of ozone:

2.1.1 Chemiluminescence Monitor. A commercially built monitor may be used or one may be assembled from separate components. The principal components are the chemiluminescence reaction chamber, the photomultiplier tube and the signal processing and recording electronics. The monitor may have a built-in ozone generator and associated chemical air purifiers for supplying zero air.

Figure 1 is a schematic of a typical chemiluminescence monitor. The ethylene flow is regulated by adjusting pressure to an in-line capillary, and ethylene flow is possible only when power is supplied to solenoid valve V_1 . If the monitor has an ozone generator, valve V_2 will switch the flow from ambient air to air from the ozone generator as required. If the ozone generator is not powered, it will produce zero air for zeroing the instrument. When the internal ozone generator is powered, it will produce an ozone-in-clean-air mixture to span the chemiluminescence monitor. The total flow through the reaction chamber is controlled by a valve, V_3 , downstream from the chamber and measured by a flow meter in line between valve V_3 and the pump. The photomultiplier tube is kept at a constant temperature near 5°C to minimize dark current in the tube and to achieve a stable and more sensitive output. Some of the individual components of a chemiluminescence monitor (Figure 1) are described in more detail below.

2.1.2 Reaction Chamber. The reaction chamber should be made of a material inert to ozone and have a geometry that permits flushing out of at least 99% of the chamber contents in a few seconds at the flow rate recommended by the manufacturer. The chamber is designed so that the air and ethylene mix and react near the adjacent photomultiplier tube (2.1.6).

2.1.3 Air Flow Control and Measurement. A device capable of measuring and controlling air flows between 0 and 1.5 L/min is required. The flow should remain constant to within $\pm 1\%$.

2.1.4 Ethylene Flow Control and Measurement. A device capable of measuring and controlling ethylene flows between 0 and 50 mL/min is required. At any flow in this range the device should be capable of maintaining a constant flow rate with ± 1 mL/min.

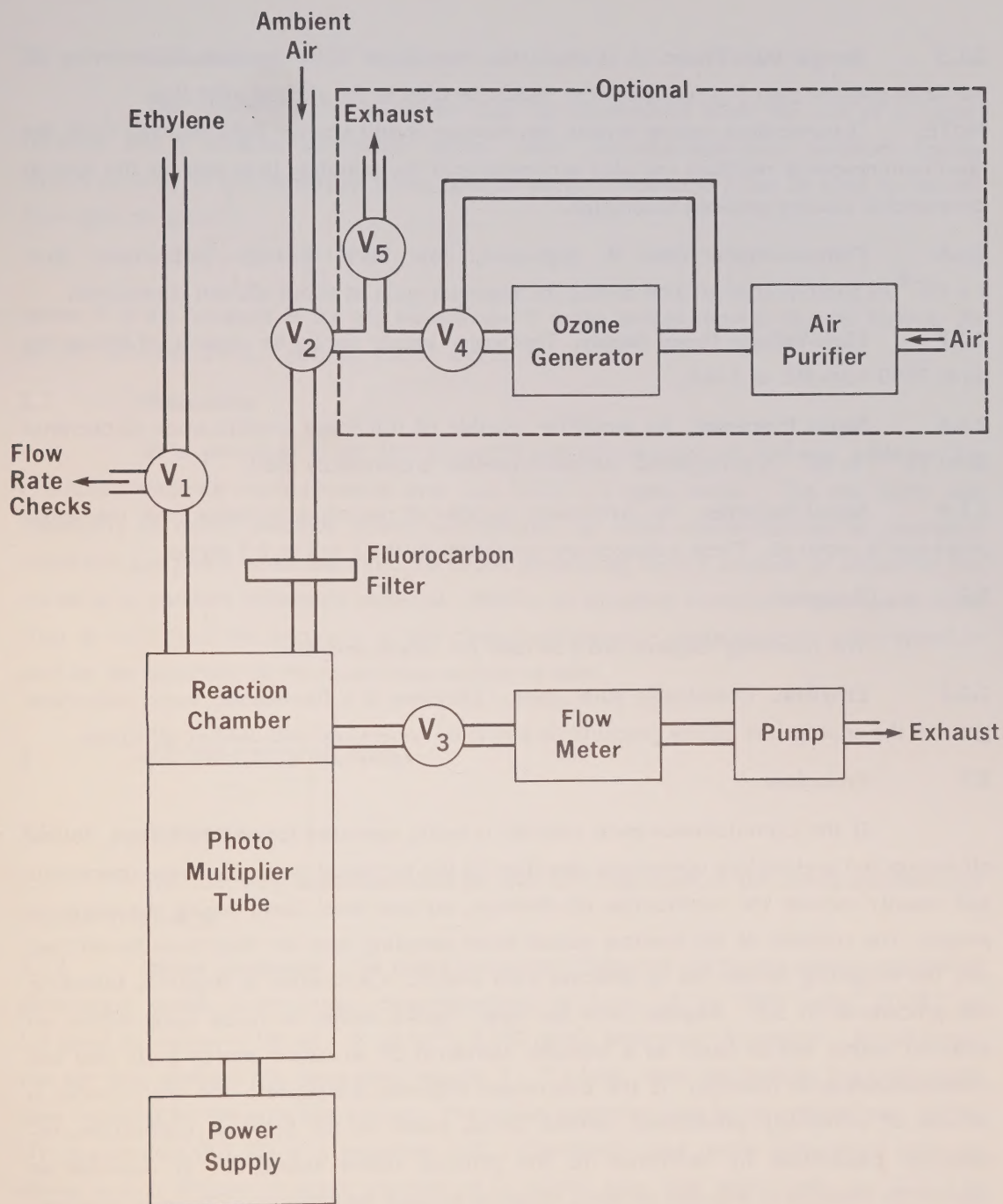


FIGURE 1 CHEMILUMINESCENCE MONITOR

2.1.5 Sample Inlet Filter. A fluorocarbon membrane filter capable of removing all particles greater than 5 μm in diameter should be used in the sample inlet line.

NOTE: If particulate matter enters the monitor it will scatter light emitted from the chemiluminescence reaction and also accumulate in the sampling lines and on the optical components causing spurious absorption.

2.1.6 Photomultiplier Tube. A high-gain, low dark current (not more than 1×10^{-9} A) photomultiplier tube having its maximum gain at about 430 nm is required.

2.1.7 High-Voltage Power Supply. The power supply should be capable of delivering up to 2000 volts DC at 1 mA.

2.1.8 Signal Processor. An amplifier capable of full-scale amplification of currents from 10^{-10} to 10^{-7} A is required. An electrometer is commonly used.

2.1.9 Signal Recorder. An instrument capable of recording voltages from the signal processor is required. These voltages are commonly in the 1 mV to 1 V range.

2.2 Reagents

The following reagents shall be used for ozone analysis:

2.2.1 Ethylene. Chemically pure grade. Ethylene is a flammable, toxic, colourless gas and the appropriate safety precautions should be understood and used at all times.

2.3 Procedure

If the chemiluminescence monitor is being operated from a cold start, follow all set-up and preliminary operations specified in the technical manual. These operations will usually include the verification of ethylene, air and total flows during the warm-up period. The stability of the monitor output when sampling zero air must then be verified and the recording device set to indicate zero output. Calibration is required, following the procedures in 3.3. Regular zero and span checks should be made using either an external ozone source (such as a transfer standard) or an ozone source built into the chemiluminescence monitor. If the instrument response during zero and span checks is outside of previously established control limits, based on the previous calibration, re-establish calibration by reference to the primary ozone standard. If unstable or apparently inaccurate response persists, repair or replace the chemiluminescence monitor.

2.4 Calculations

The concentration of ozone may be determined with the aid of a signal recorder and a suitable calibration curve. Most chemiluminescence monitors display output directly in concentration units, ppm or $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Equation 1 can be used to convert from ppm to $\mu\text{g}/\text{m}^3$:

$$\mu\text{g}/\text{m}^3 = \text{ppm} \cdot \frac{P}{T} (5773) \quad (1)$$

where P is the pressure of the gas mixture and T is the temperature in degrees Kelvin. At 101.325 kPa and 25°C, 1 ppm $\text{O}_3 = 1962 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{O}_3$.

2.5 Reliability

In a precision study (4), a coefficient of variation of 1% was reported for chemiluminescence measurements over the 0.005 - 1 ppm range. The reactivity and instability of ozone preclude direct certification of ozone concentrations as reference materials and there is, at this time, no ozone generating device capable of achieving the status of a standard reference material. Hence, no accuracy statement is available other than to note that the accuracy of the chemiluminescence measurements will depend in part on the accuracy of the calibration technique used.

3 CALIBRATION METHOD

3.1 Apparatus

The following apparatus shall be used for calibration of the chemiluminescence monitor (Figure 5):

3.1.1 Ozone Generator. The ozone generator (Figure 2) can be any device capable of generating stable ozone-in-air concentrations of from 10 to 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.005 to 1.0 ppm) to within $\pm 1\%$ or $\pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (± 0.002 ppm), whichever is greater. At all times the air flow through the generator, usually 5 - 7 L/min, must be greater than the total flow required by the sampling system. The ozone generator may be an integral part of the UV photometer (3.1.12) or a separate unit. Commonly used ozone generators have an ozone source (Figure 3) which consists of a quartz tube into which zero air (3.2.1) is introduced and then irradiated with a stable low-pressure mercury lamp to produce ozone in air. Ozone concentrations may be varied in either of two ways: by adjustment of an

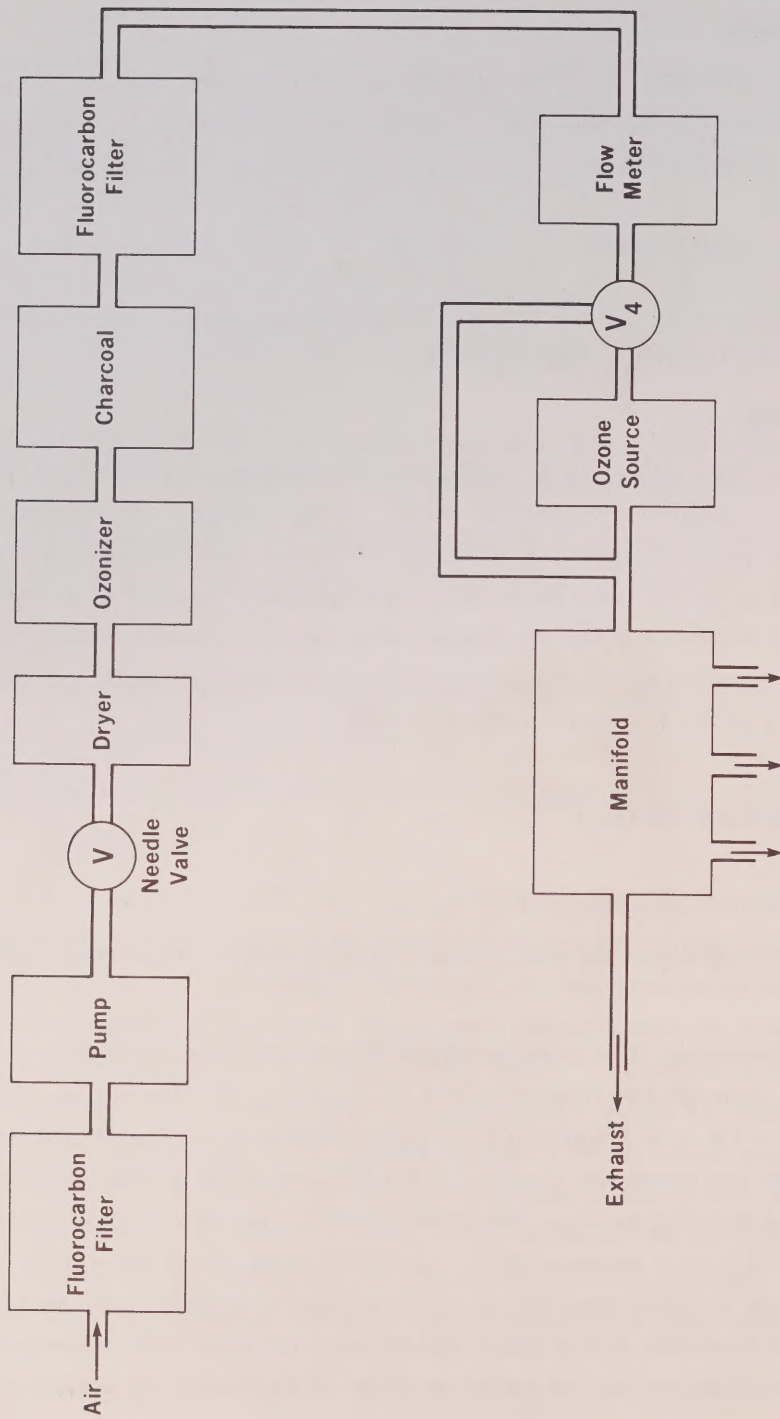


FIGURE 2 TYPICAL OZONE GENERATOR

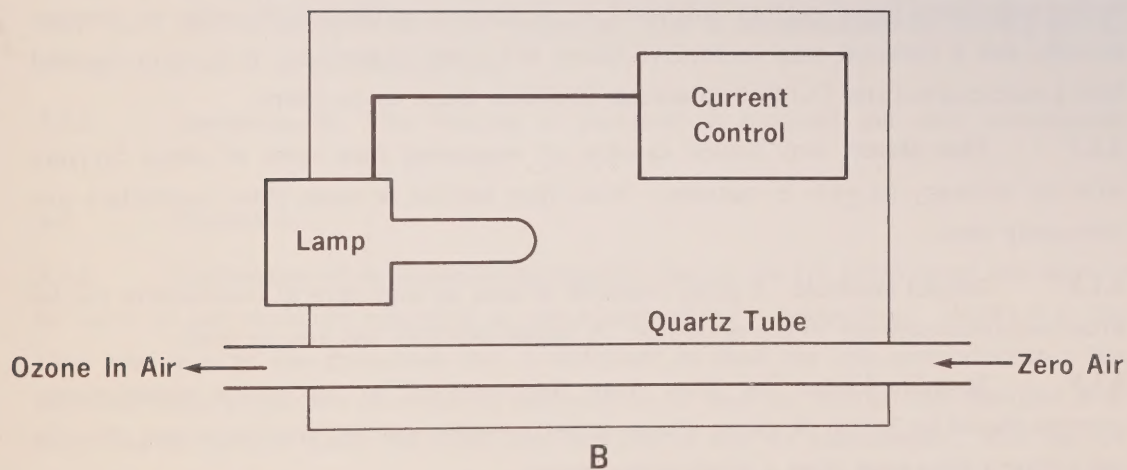
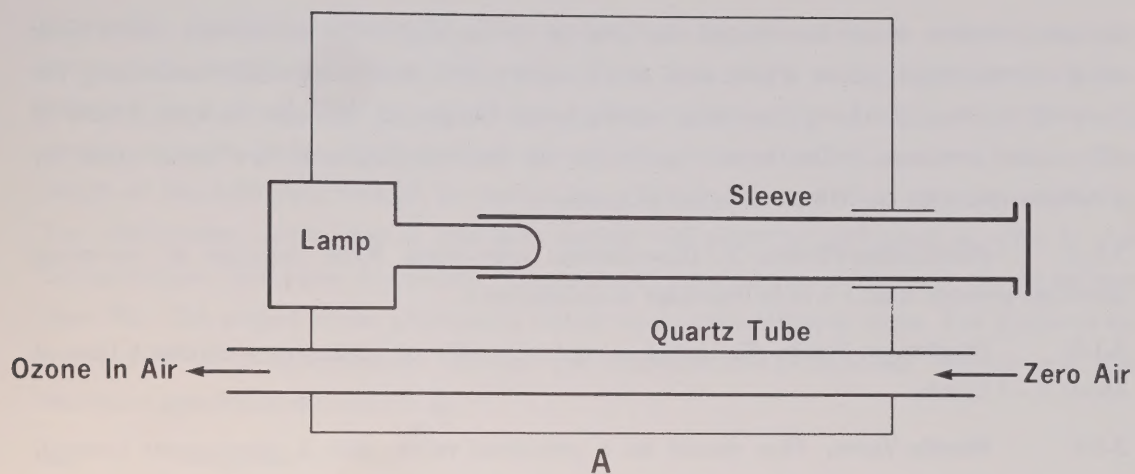


FIGURE 3 TYPICAL OZONE SOURCES

A ADJUSTABLE LAMP SLEEVE

B ADJUSTABLE LAMP CURRENT

aluminum sleeve which fits around the lamp or by varying the lamp current. At a fixed level of irradiation, ozone is produced at a constant rate, and by carefully controlling the flow of air through the quartz tube, atmospheres containing constant concentrations of ozone are produced. The ozone levels in the test atmospheres are determined by measurement with the UV photometer (3.1.12).

3.1.2 Particulate Filters. A fluorocarbon membrane filter capable of removing particles greater than 5 μm in diameter is satisfactory.

3.1.3 Diaphragm Pump. The pump must be capable of delivering a constant flow of about 5 - 7 L/min.

3.1.4 Needle Valve. This should be a precision valve with a micrometer control, capable of maintaining air flow to within $\pm 1\%$ of the set value.

3.1.5 Two-Way Valve. A manual or automatic valve, V_4 , to switch the ozone generator output from ozone to zero air.

3.1.6 Air Purifiers. Air is cleaned and dried by passing it in sequence through a drying tube (silica gel or calcium sulphate), an ozonizer to oxidize nitric oxide to nitrogen dioxide, and a charcoal trap to remove ozone and other impurities. It is recommended that a particulate filter (3.1.2) be placed in line after these air purifiers.

3.1.7 Flow Meter. Any device capable of measuring flow rates of about 5 L/min with an accuracy of $\pm 1\%$ is suitable. Mass flow meters or mass flow controllers are commonly used.

3.1.8 Output Manifold. A glass manifold is used so that several instruments can be attached simultaneously to the generator. A Teflon manifold can also be used.

3.1.9 Sampling Lines. The lines from the manifold to the ozone measurement systems should be Teflon or glass. Ozone is destroyed by contact with polyvinyl chloride and rubber tubing even after a conditioning period.

3.1.10 Thermometer. Accurate to $\pm 1^\circ\text{C}$.

3.1.11 Barometer. A barometer capable of measuring atmospheric pressure to within $\pm 0.7\text{ kPa}$ is satisfactory.

3.1.12 Ultraviolet Photometer. A UV photometer can be built from components or purchased as a working unit. The principal components are a low-pressure mercury discharge lamp, collimation optics (optional), an optical cell, a detector and signal

processing electronics (Figure 4). The optical cell is constructed of material inert to ozone, with quartz windows at both ends. More than 99.5% of the light sensed by the detector must be of 253.7 nm wavelength. This may be achieved with optical filters, a cesium telluride "solar blind" photodetector and a vycor-shielded mercury lamp. The length of the light path through the optical cell must be known with an accuracy of 99.5%. The photometer must have a precision within $\pm 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\pm 0.004 \text{ ppm}$) or $\pm 3\%$ of the concentration, whichever is greater. The linearity error of the photometer should be less than 3%. The output of the photometer should be in transmittance units. For guidance on the use of a UV photometer, consult the manufacturer's technical manual and the technical assistance document (5).

3.2 Reagents

The following reagents shall be used for calibration of the chemiluminescence monitor:

3.2.1 Zero Air. This reagent is prepared as required (3.1.1) and used immediately. It should be dry and free of nitric oxide, ethylene and any other interfering substances which may cause loss of ozone or detector response. This is accomplished by passing the air through a series of air purifiers (3.1.6).

3.2.2 Ozone-in-Air. This reagent is prepared as required and used immediately (3.1.1).

3.3 Procedure

3.3.1 Calibration of an Ozone-in-Air Source. Set up the UV photometer and allow it to warm up and stabilize according to the manufacturer's instructions. Verify that the flow rate through the absorption cell is sufficient to flush the cell completely in a few seconds. Ensure that the flow rate of ozone-in-air or zero air through the manifold is at least one and a half times the flow rate required of the UV photometer. With the UV photometer connected directly to the zero air source via the manifold (Figure 5), establish a stable value for I_0 . Valve V_4 allows one to bypass the ozone source and hence one may verify that I_0 has not changed during the calibration. Supply power to the ozone source and adjust the ozone generator to produce an ozone-in-air concentration near the upper limit of the measurement range (0.8 - 1.0 ppm). Allow the ozone-in-air to flush out the optical cell and record a stable value for I . Accurately dilute this concentration with zero air and reassay it. Repeat this procedure for several different dilution ratios over the

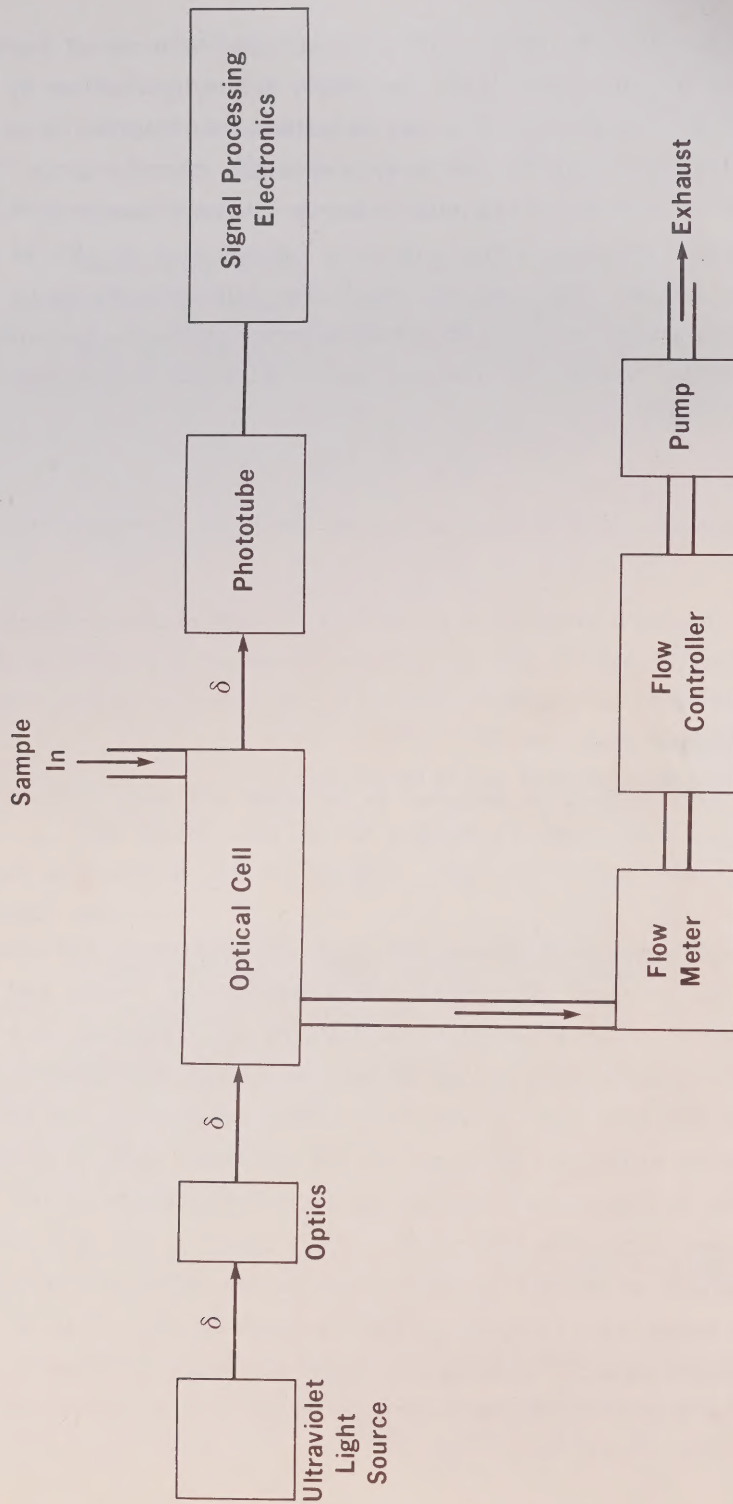


FIGURE 4 ULTRAVIOLET PHOTOMETER

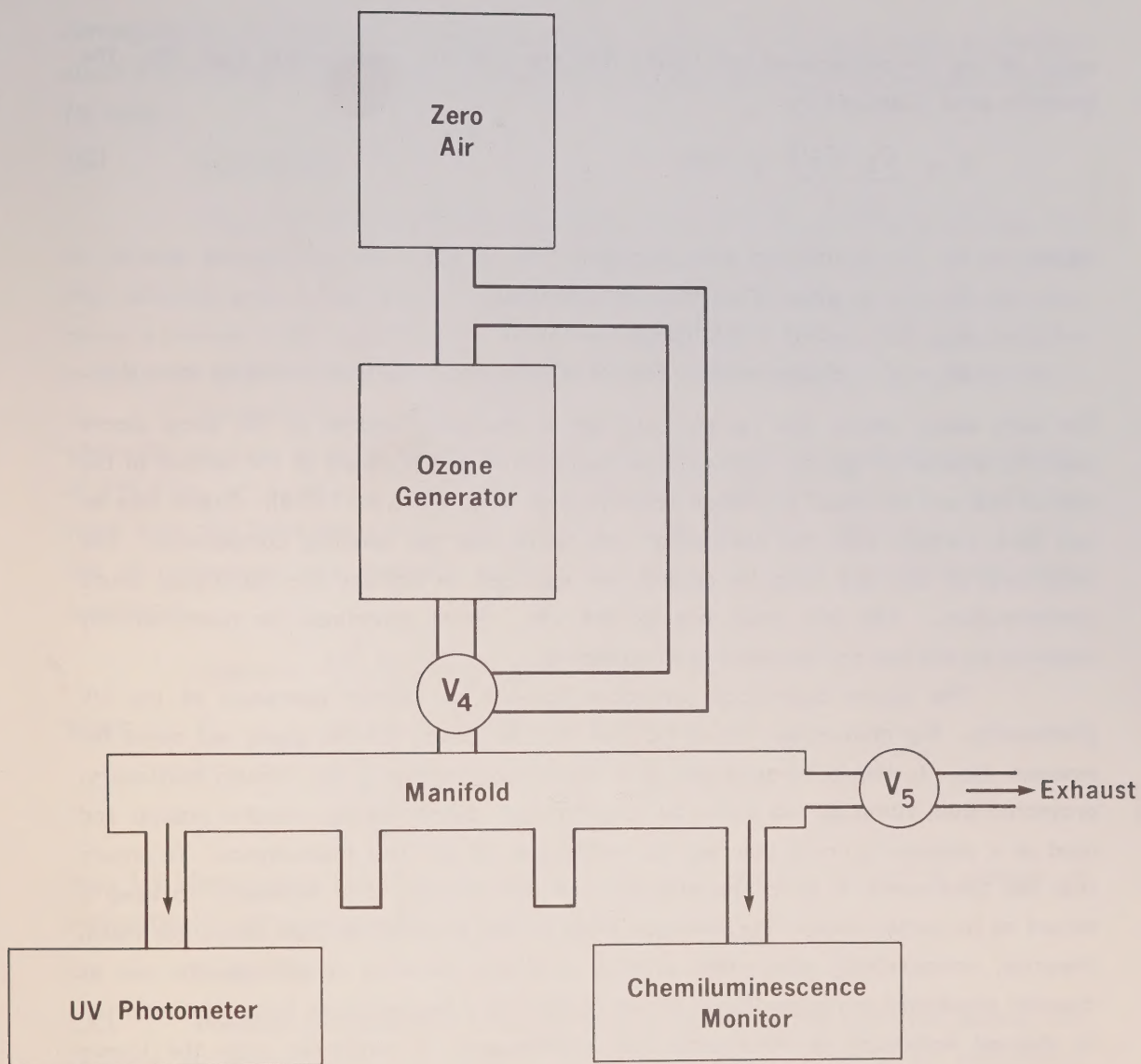


FIGURE 5 SAMPLE FLOW PATH FOR CALIBRATION OF THE CHEMILUMINESCENCE MONITOR

range of the UV photometer and verify that the linearity error is less than 3%. The linearity error is defined as:

$$E = \frac{C_1 - C_2/R}{A_1} \times 100\% \quad (2)$$

where

E	=	linearity error, percent
C ₁	=	assay of original concentration
C ₂	=	assay of diluted concentration
R	=	dilution ratio = flow of original concentration divided by total flow.

For each assay, record the current supplied to the ozone source or the lamp sleeve position, whichever applies. Record the temperature and pressure of the sample in the optical cell and calculate the ozone concentration using equation 3 (3.4). Ozone may be lost upon contact with the photometer cell walls and gas handling components. The magnitude of this loss must be determined and used to correct the calculated ozone concentration. This loss must not exceed 5%. Some guidelines for quantitatively determining the loss are discussed in Reference 6.

The entire calibration procedure depends on correct operation of the UV photometer. The photometer should be used only for clean, filtered gases and never for ambient air. It should be operated in a clean room where it can remain stationary, protected from vibration and shock, be operated by a discriminating, reliable analyst and used as a common primary standard for calibration of all field instruments. To ensure that the photometer is operating properly and consistently, it is necessary to keep a record of its performance. Performance aspects such as stability, flow rates, gas leaks, linearity, comparability with other primary standards (directly or through the use of transfer standards) and ozone losses should be recorded, frequently at first, then as often as deemed necessary to verify that the performance is consistent with the known characteristics of the photometer.

3.3.2 Calibration of the Chemiluminescence Monitor. The chemiluminescence monitor can be calibrated by using the primary UV photometer and the ozone-in-air mixture (3.3.1) or by using a certified transfer standard (section 4). Allow sufficient time for the chemiluminescence ozone analyzer and the UV photometer or transfer standard to warm up and stabilize. Sample zero air (3.2.1) until the chemiluminescence monitor gives a stable response and adjust the monitor's output to a convenient point and record the

corresponding concentration. Generate enough other ozone concentrations to produce about five calibration points over the measurement range and record the monitor response for each.

3.4 Calculations

If I_0 is the intensity of the 253.7 nm radiation leaving the optical cell when the air flowing through the cell contains no ozone or other substance capable of absorbing that radiation and I is the intensity of the 253.7 nm radiation leaving the optical cell when ozone is present in the cell, the ratio I/I_0 is the transmittance. If the ozone concentration is 'c' and the optical cell length, in centimetres, is 'b', the Beer-Lambert Law states that

$$\text{Transmittance} = I/I_0 = e^{-abc}$$

where the constant 'a' is the absorption coefficient. For ozone measured at a wavelength of 253.7 nm, 'a' is $308 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 273.15°K and 101.325 kPa, based on an average value from the literature (7-12) (base e). If the values of b and a are known and I and I_0 can be measured, any unknown ozone concentration, c, may be calculated using equation 3.

$$c \text{ (ppm)} = \frac{10^6 \ln(I_0/I) \times T \times 101.325}{ab L \times 273.15 \times P} \quad (3)$$

where

T	=	air sample temperature (°K)
L	=	correction factor for ozone loss
	=	(1-fraction of ozone lost) (Reference 6)
P	=	air sample pressure (kPa).

Most UV photometers will have an output in terms of I and I_0 or will be capable of automatically calculating output in ppm or $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

3.5 Reliability

3.5.1 Precision of analysis. The following criteria may be used for judging the acceptability of data (corrected to 298.15°K and 101.3 kPa) acquired by UV photometry (13).

3.5.1.1 Repeatability. Measurements taken on a Dasibi Ozone Monitor, Model 1003 PC yielded the following results:

No. of Samples	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		ppm	
	Level	S.D.	Level	S.D.
960	9.81	2.59	0.005	0.00132
395	290.5	2.71	0.148	0.00138
200	1656.7	4.16	0.844	0.00212

3.5.1.2 Reproducibility. Measurements taken on thirteen Dasibi Ozone Monitors yielded the following results:

$\mu\text{g}/\text{m}^3$		ppm	
Level	S.D.	Level	S.D.
117.8	6.48	0.06	0.0033
235.6	8.64	0.12	0.0044
785.2	12.96	0.40	0.0066
1766.6	32.19	0.90	0.0164

3.5.2 Accuracy

Inaccuracies can arise from the generation of ozone-in-air through errors in measurement of flow rates, temperatures, pressures, etc. Potential inaccuracies in the UV photometric method are discussed in the technical assistance document (6).

4 TRANSFER STANDARDS

A transfer standard may be a stable ozone generator or one of several alternative methods for ozone analysis in combination with an ozone generator. The transfer standard may be a gas phase titration (GPT) method, a wet chemical method or a second UV photometer. The transfer standard will usually have to be carried from the laboratory, where it is certified against the primary UV photometer standard, to the sampling site where it is used to calibrate the chemiluminescence monitor. The exact

procedures to be followed will depend on the nature of the transfer standard chosen. The transfer standard should be calibrated as often as necessary to maintain its accuracy and on each occasion that it is returned to the laboratory. For guidance in this respect, consult the technical assistance document (14). The choice of transfer standard is left to the discretion of the user. A number of studies of the various methods available for use as transfer standards have been published (15-19).

A brief description of some transfer standards appears below.

4.1 Ozone Generator

A portable ozone generator, similar to the one described in 3.1.1, can be used as a transfer standard. The generator would be calibrated against the primary ozone standard (UV photometer), transported to the site of the chemiluminescence monitor and used at predetermined settings for calibration. The user must satisfy himself that the generator output has not changed significantly throughout this process.

4.2 Gas Phase Titration

An ozone generator used as described in 4.1 can be calibrated independently at the site of the chemiluminescence monitor by reacting the ozone with known amounts of nitric oxide in air from a National Bureau of Standards (NBS) standard reference material or a secondary standard referenced to an NBS standard. This technique requires the use of a nitric oxide analyzer to measure excess unreacted nitric oxide.

4.3 Wet Chemical

The boric acid potassium iodide (BAKI) wet chemical method (1) or a modification of it can be used as a transfer standard. The bisulphite standards used in the BAKI method would have to be compared with results of collection and measurement of ozone from a calibrated ozone generator in the laboratory. The bisulphite standards would then be used at the site of the chemiluminescence monitor.

4.4 Instrumental

The transfer standard could be a UV photometer (other than the primary ozone standard), a chemiluminescence monitor or some other ozone monitor. The user must assume that the instrument will maintain its calibration when transported between the laboratory and the sampling site.

REFERENCES

1. Revisions to the National Ambient Air Quality Standards for Photochemical Oxidants, Federal Register, Vol. 44, No. 28, pp 8202-8237, February 8, 1979.
2. National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards, Federal Register, Vol. 36, No. 84, pp 8186-8201, April 30, 1971.
3. Nedersrogt, G.W., van der Horst, A., and Van Duijn, J., Rapid Ozone Determination Near an Accelerator, *Nature*, 206:87 (1965).
4. Carroll, H., Dimitriades, B. and Ray, R.M., A Chemiluminescence Detector for Ozone Measurement, U.S. Bureau of Mines, RI 7650 (1972).
5. Technical Assistance Document for the Calibration of Ambient Ozone Monitors, United States Environmental Protection Agency, EPA-600/4-79-057, September 1979.
6. Technical Assistance Document for the Calibration of Ambient Ozone Monitors, EPA publication available from EPA Department E (MD-77), Research Triangle Park, North Carolina, 27711.
7. Inn, E.C.Y. and Tanaka, Y., Absorption Coefficient of Ozone in the Ultraviolet and Visible Regions, *J. Opt. Soc. Am.*, 43:870 (1953).
8. Hearn, A.G., Absorption of Ozone in the Ultraviolet and Visible Regions of the Spectrum, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 78:932 (1961).
9. Griggs, M., Absorption Coefficients of Ozone in the Ultraviolet and Visible Regions, *J. Chem. Phys.*, 49:857 (1968).
10. Clyne, M.A.A., and Coxom, J.A., Kinetic Studies of Oxy-Halogen Radical Systems, *Proc. Roy. Soc.*, A303:207 (1968).
11. DeMore, W.B. and Raper, O.J., Hartley Band Extinction Coefficients of Ozone in Gas Phase and in Liquid Nitrogen, Carbon Monoxide and Argon, *Phys. Chem.*, 68:412 (1964).
12. Becker, K.H., Schurath, U. and Seitz, H., Ozone-Olefin Reactions in the Gas Phase I - Rate Constants and Activation Energies, *Int'l. J. Chem. Kinetics*, VI:725 (1974).
13. Dowd, G.F., Precision Statements on Ozone Monitors for ASTM D22.03, Chemistry Division, Air Pollution Control Directorate, Environment Canada, September 1980.
14. Transfer Standards for Calibration of Air Monitoring Analyzers for Ozone, United States Environmental Protection Agency, EPA-600/4-79-056, September 1979.

15. Post, K. and Kewley, D.J., Calibration of an Ozone Calibration Reference Unit, *Clean Air (Australia)*, 12:2 (1978).
16. Van de Wiel, H.J. et al., International Comparative Programme on Ozone Reference Methods, *Atm. Env.*, 13:555 (1979).
17. Wendt, J. et al., Interagency Comparison of Ultraviolet Photometric Standards for Measuring Ozone Concentrations, National Bureau of Standards, SPS29 (1978).
18. DeMore, W.B. and Patapoff, M., Comparison of Ozone Determinations by Ultraviolet Photometry and Gas-Phase Titration, *Environ. Sci. Tech.*, 10:897 (1976).
19. Hodgeson, J.A., A Survey of Calibration Techniques for Atmospheric Ozone Monitors, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, PB263534 (1977).

SÉRIE DE RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports relatifs aux règlements, codes et méthodes d'analyse traitent de la législation courante et des démarches administratives patronnées par le Service de la protection de l'environnement.

Les autres catégories de la série de rapports du Service de la protection de l'environnement comprennent les groupes suivantes: politique et planification, analyse économique et technique, développement technologique, surveillance, guides de formation, rapports et exposés à l'enquête publique, et impacts environnementaux.

Les demandes relatives aux rapports du Service de la protection de l'environnement doivent être adressées au Service de la protection de l'environnement, Ministère l'Environnement, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 1C8.

MÉTHODE DE RÉFÉRENCE NORMALISÉE POUR LE DOSAGE DE L'OZONE DANS L'ATMOSPHÈRE (PAR CHIMILUMINESCENCE)

Direction générale de l'assainissement de l'air
Service de la protection de l'environnement

Règlements, codes et accords
Rapport EPS 1-AP-73-7 (révisé)
Juillet 1981

AVANT-PROPOS

Cette méthode, qui doit être utilisée pour doser l'ozone de l'air ambiant, remplace la version publiée en novembre 1973.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
AVANT-PROPOS	i
LISTE DES FIGURES	iv
1 INTRODUCTION	1
1.1 Objet et domaine d'application	1
1.2 Origine de la méthode	1
1.3 Limites	1
1.4 Principe	1
2 MÉTHODE DE MESURE	2
2.1 Appareillage	2
2.2 Réactifs	4
2.3 Mode opératoire	4
2.4 Calculs	5
2.5 Exactitude et précision	5
3 MÉTHODE D'ÉTALONNAGE	5
3.1 Appareillage	5
3.2 Réactifs	9
3.3 Mode opératoire	9
3.4 Calculs	13
3.5 Exactitude et précision	13
4 ÉTALONS SECONDAIRES	14
4.1 Générateur d'ozone	15
4.2 Titration en phase gazeuse	15
4.3 Méthode chimique par voie humide	15
4.4 Appareils de mesure	15
RÉFÉRENCES	16

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1	ANALYSEUR D'OZONE PAR CHIMILUMINESCENCE	3
2	GÉNÉRATEUR TYPIQUE D'OZONE	6
3	SOURCES TYPIQUE D'OZONE	7
	A - LAMPE À MANCHON AJUSTABLE	
	B - LAMPE À INTENSITÉ AJUSTABLE	
4	PHOTOMÈTRE ULTRAVIOLET	10
5	CHEMINEMENT DE L'ÉCHANTILLON POUR L'ÉTALONNAGE DE L'ANALYSEUR PAR CHIMILUMINESCENCE	11

1 INTRODUCTION

1.1 Objet et domaine d'application

Cette méthode est destinée à doser l'ozone de l'air ambiant.

1.2 Origine de la méthode

La méthode s'inspire d'une méthode publiée par l'United States Environmental Protection Agency (1, 2).

1.3 Limites

Des concentrations de 10 à 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,005 à 1×10^{-6}) d'ozone dans l'air ambiant peuvent être mesurées.

1.4 Principe

Il s'agit d'une technique d'analyse par chimiluminescence (3,4) consistant à faire réagir l'ozone présent dans l'air ambiant avec de l'éthylène et à mesurer la lumière émise à 440 nm au moyen d'une cellule photoélectrique (tube photomultiplicateur). La quantité de lumière émise est proportionnelle à la concentration d'ozone, et la technique est celle qu'il faut utiliser pour détecter l'ozone en présence des polluants ordinaires de l'air (4).

L'analyseur est étalonné par circulation (source dynamique) d'un mélange gazeux d'ozone dans l'air, de titre connu. Comme l'ozone est instable dans l'air, on ne dispose pas d'étalon primaire; toutefois, les sources dynamiques peuvent être étalonnées au moyen d'un photomètre ultraviolet (UV). Ce dernier est considéré comme l'étalon primaire et doit être conservé au laboratoire et réservé à la mesure de l'ozone. Par conséquent, il est ordinairement nécessaire d'employer un "étalon secondaire" pour étalonner l'analyseur au poste d'échantillonnage d'après le photomètre UV du laboratoire. Cet étalon sera tout dispositif ou méthode qui peut être étalonné par rapport à l'étalon primaire d'ozone et employé ensuite à un autre endroit pour étalonner un analyseur par chimiluminescence.

Le photomètre UV mesure la quantité de lumière monochromatique qui traverse une cuve de trajet optique déterminé dans une cuve contenant un mélange d'ozone dans l'air. Cette quantité est comparée à celle qui traverse une atmosphère exempte d'ozone à l'intérieur de la même cuve. Plus de détails sont donnés en 3.4.

2 MÉTHODE DE MESURE

2.1 Appareillage

2.1.1 Analyseur par chimiluminescence. Il peut être de fabrication commerciale ou assemblé à partir de composantes. Les principales composantes sont la chambre de réaction chimiluminescente, le tube photomultiplicateur et l'électronique de traitement et d'enregistrement du signal. Un générateur d'ozone accompagné de purificateurs chimiques d'air pour fournir l'air "zéro" peut être incorporé.

Le schéma de principe d'un analyseur typique est présenté à la figure 1. Le débit d'éthylène est ajusté par réglage de la pression dans un capillaire en ligne, et la circulation de l'éthylène n'est possible que lorsque l'électrovanne V_1 est alimentée en courant. Si l'analyseur est muni d'un générateur d'ozone, le robinet V_2 assure la commutation requise du circuit de l'air ambiant à celui du générateur d'ozone. Lorsque ce dernier n'est pas sous tension, il fournit de l'air pur (air "zéro") pour le réglage du zéro de l'appareil. En cas contraire, il fournit un mélange d'ozone dans de l'air pur pour le réglage de l'échelle de l'analyseur. Le débit total dans la chambre de réaction est régularisé au moyen d'un robinet (V_3), en aval de la chambre, et est mesuré à l'aide d'un débitmètre en ligne se trouvant entre V_3 et la pompe. Le tube photomultiplicateur est maintenu à température constante près de 5°C afin d'y réduire au minimum le courant d'obscurité et d'assurer une réponse stable et plus sensible. Quelques-unes des composantes d'un analyseur par chimiluminescence (figure 1) sont décrites de façon plus détaillée ci-dessous.

2.1.2 Chambre de réaction. Elle doit être fabriquée dans un matériau inerte à l'ozone et avoir une géométrie qui permet de chasser au moins 99% de son contenu en quelques secondes, au débit recommandé par le fabricant. Elle est conçue de telle sorte que l'air et l'éthylène se mélangent et réagissent près du tube photomultiplicateur (2.1.6).

2.1.3 Réglage et mesure du débit de l'air. Un dispositif permettant de mesurer et de régler le débit entre 0 et 1,5 l/mn est requis. Ce débit doit demeurer constant à $\pm 1\%$.

2.1.4 Réglage et mesure du débit de l'éthylène. Un dispositif permettant de mesurer et de régler le débit entre 0 et 50 ml/mn est requis. Celui-ci doit pouvoir être maintenu constant à ± 1 ml/mn.

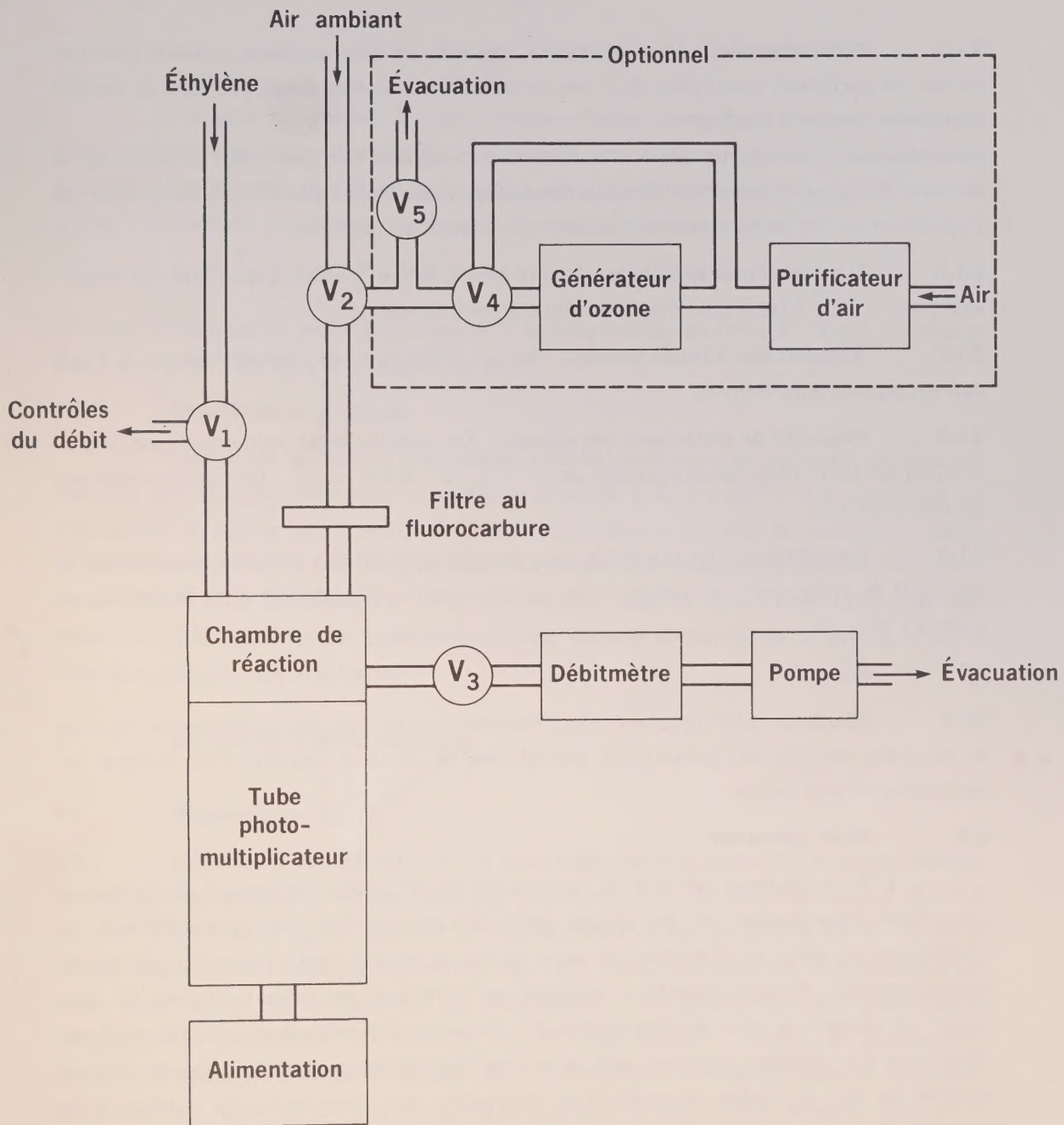


FIGURE 1 ANALYSEUR PAR CHIMILUMINESCENCE

2.1.5 Filtre d'entrée. Une membrane filtrante de fluorocarbure pouvant éliminer toutes les particules ayant plus de 5 μm de diamètre doit être employée dans le conduit d'admission du gaz à analyser.

REMARQUE: Les particules introduites dans l'analyseur ont pour effet de disperser la lumière émise par la réaction chimiluminescente; elles s'accumulent également dans les conduits et sur les parties optiques causant une absorption parasite.

2.1.6 Tube photomultiplicateur. Il doit être à faible courant d'obscurité (ne dépassant pas 1×10^{-9} A) et à gain élevé, maximal à environ 430 nm.

2.1.7 Alimentation à haute tension. Jusqu'à 2000 volts de courant continu à 1 mA doivent pouvoir être fournis.

2.1.8 Dispositif de traitement des signaux. Un amplificateur permettant une amplification sur toute l'échelle de courants de 10^{-10} à 10^{-7} A est requis. Un électromètre est souvent employé.

2.1.9 Enregistreur. Un dispositif pour l'enregistrement des tensions fournies par le dispositif de traitement est requis. Ces tensions sont ordinairement dans la gamme de 1 mV à 1 V.

2.2 Réactifs

2.2.1 Éthylène. Chimiquement pur. Comme il s'agit d'un gaz inflammable, toxique et incolore, les mesures préventives appropriées de sécurité doivent être connues et appliquées en tout temps.

2.3 Mode opératoire

Si l'analyseur est mis en marche "à froid", suivre la notice du fabricant concernant l'installation et les étapes préliminaires, qui incluent ordinairement la vérification du débit de l'éthylène, de celui de l'air et du débit total durant la période de réchauffement. Vérifier ensuite la stabilité de la réponse en faisant circuler de l'air "zéro" et ajuster le zéro de l'enregistreur. Procéder à l'étalonnage selon la méthode décrite en 3.3. Vérifier régulièrement le zéro et l'échelle au moyen d'une source d'ozone externe (p. ex., un étalon secondaire) ou incorporée dans l'analyseur. Si la réponse de l'appareil durant ces vérifications dépasse les tolérances déterminées d'après l'étalonnage précédent, refaire l'étalonnage par rapport à l'étalon primaire. Si la réponse continue d'être instable ou de sembler inexacte, réparer ou remplacer l'analyseur.

2.4 Calculs

On peut déterminer la concentration d'ozone avec l'aide d'un enregistreur et d'une courbe d'étalonnage appropriée. La plupart des analyseurs par chimiluminescence affichent directement la concentration, soit en millionnièmes (p.p.m. ou 10^{-6}) ou en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. L'équation 1 peut servir à convertir les millionnièmes en $\mu\text{g}/\text{m}^3$:

$$\mu\text{g}/\text{m}^3 = (\text{p.p.m.}) \frac{P}{T} (5773) \quad (1)$$

où P est la pression du mélange gazeux et T la température en kelvins. À 101,325 kPa et à 25° C, 1×10^{-6} de $\text{O}_3 = 1962 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de O_3 .

2.5 Exactitude et précision

Une étude de fidélité (4) a donné, comme coefficient de variation, 1% pour les mesures par chimiluminescence dans l'intervalle de 0 à 1×10^{-6} . La réactivité et l'instabilité de l'ozone empêchent une certification directe du titre de mélanges étalons, et il n'existe à l'heure actuelle aucun dispositif générateur d'ozone qui peut se mériter le statut d'étalon de comparaison. Par conséquent, tout ce qu'on peut dire c'est que l'exactitude des mesures par chimiluminescence dépend en partie de la précision de la technique d'étalonnage employée.

3 MÉTHODE D'ÉTALONNAGE

3.1 Appareillage (fig. 5):

3.1.1 Générateur d'ozone (fig. 2). Il peut s'agir de tout dispositif pouvant produire des concentrations stables d'ozone dans l'air dans l'intervalle de 10 à 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0,005$ à $1,0 \times 10^{-6}$) à 1% ou 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0,002 \times 10^{-6}$) près, selon ce qui est le plus élevé. Le débit de l'air dans le générateur, ordinairement de 5 à 7 l/mn, doit toujours être supérieur au débit total requis par le dispositif de prélèvement. Le générateur peut faire partie intégrante du photomètre UV (3.1.12) ou en être distinct. Dans les générateurs couramment employés, la source d'ozone (fig. 3) consiste en un tube de quartz à l'intérieur duquel de l'air "zéro" (3.2.1) est introduit puis irradié au moyen d'une lampe à mercure à basse pression, stable, pour produire de l'ozone dans l'air. On peut en faire varier les concentrations de deux façons: par déplacement d'un manchon d'aluminium autour de

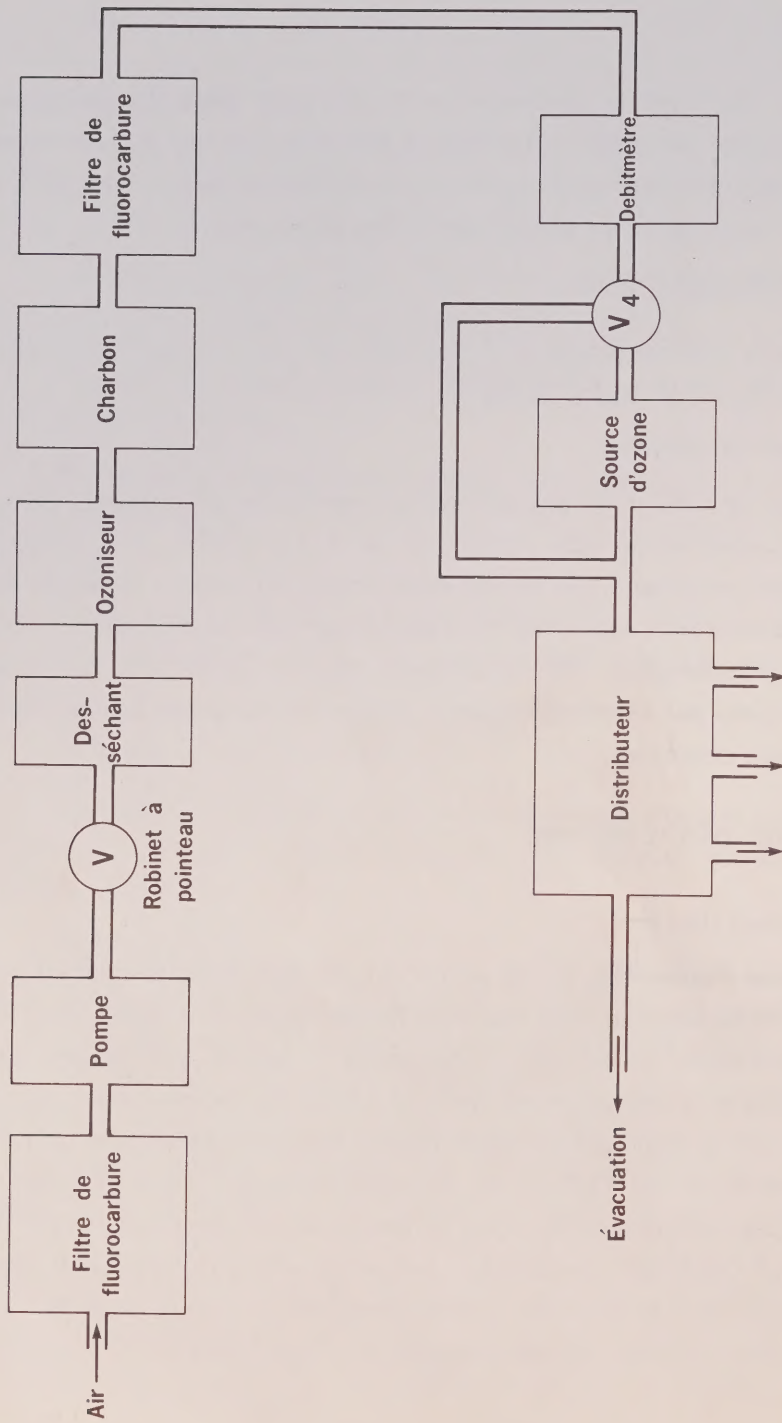


FIGURE 2 GÉNÉRATEUR TYPIQUE D'OZONE

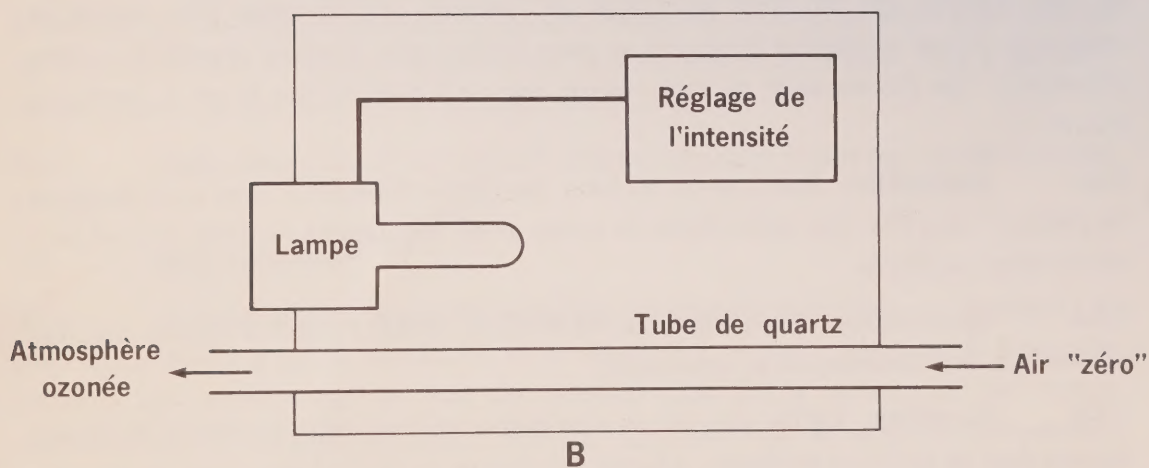
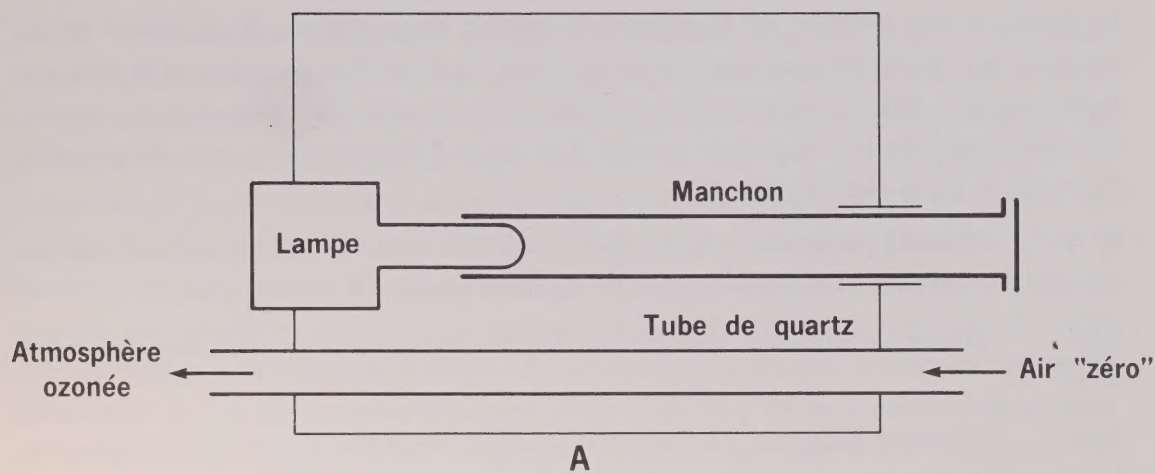


FIGURE 3 SOURCES TYPIQUES D'OZONE
A LAMPE À MANCHON AJUSTABLE
B LAMPE À INTENSITÉ AJUSTABLE

la lampe ou par variation de l'intensité du courant de la lampe. À un niveau donné d'irradiation, l'ozone est produit à vitesse constante, et si le débit de l'air dans le tube est réglé avec soin, des atmosphères contenant des concentrations constantes d'ozone peuvent être produites. Les concentrations d'ozone dans les atmosphères d'essai sont déterminées au moyen du photomètre UV (3.1.12).

3.1.2 Filtres à particules. Des membranes filtrantes de fluorocarbure pouvant retenir les particules ayant plus de $5\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre peuvent être employées.

3.1.3 Pompe à membrane. Elle doit pouvoir fournir un débit constant d'environ 5 à 7 l/mn.

3.1.4 Robinet à pointeau. Ce doit être un robinet de précision muni d'une commande à micromètre et pouvant maintenir le débit de l'air à $\pm 1\%$ de la valeur fixée.

3.1.5 Robinet à deux voies (V_4). Manuel ou automatique, il sert à passer du circuit de l'ozone à celui de l'air "zéro" ou vice-versa.

3.1.6 Purificateurs d'air. L'air est épuré et asséché en passant successivement dans un tube sécheur (gel de silice ou sulfate de calcium), un ozoniseur pour oxyder le monoxyde d'azote en dioxyde d'azote et un piège à charbon pour retenir l'ozone et d'autres impuretés. On recommande de faire suivre ces purificateurs d'un filtre à particules (3.1.2).

3.1.7 Débitmètre. Doit pouvoir mesurer des débits d'environ 5 l/mn avec un degré de précision de $\pm 1\%$. Des débitmètres de masse et des régulateurs de débit (masse) sont couramment employés.

3.1.8 Distributeur. Il peut être en verre ou en téflon et sert à coupler simultanément plusieurs instruments au générateur.

3.1.9 Conduites. Celles qui vont du distributeur aux appareils de mesure de l'ozone doivent être en téflon ou en verre. L'ozone est détruit au contact des tubes de chlorure de polyvinyle ou de caoutchouc même si ces derniers ont subi une période de conditionnement.

3.1.10 Thermomètre. Juste à $\pm 1^\circ\text{C}$.

3.1.11 Baromètre. Pouvant mesurer la pression atmosphérique à $\pm 0,7\text{ kPa}$.

3.1.12 Photomètre ultraviolet. Il peut être assemblé ou acheté prêt à être utilisé. Ses principales composantes sont une lampe à arc à vapeur de mercure à basse pression, un dispositif optique de collimation (optionnel), une cuve en verre optique, un détecteur et une électronique de traitement du signal (fig. 4). La cuve est d'un matériau inerte à l'ozone et est munie de fenêtres de quartz aux deux bouts. Plus de 99,5% de la lumière à laquelle le détecteur est sensible doit être d'une longueur d'onde de 253,7 nm. Pour y parvenir, on peut utiliser des filtres optiques, un photodétecteur au tellurure de césium étanche à la lumière et une lampe au mercure couverte de vycor. La longueur du trajet optique dans la cuve doit être connue avec une justesse de 99,5%. L'écart de fidélité du photomètre ne doit pas dépasser $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0,004 \times 10^{-6}$) ou 3% de la concentration, selon ce qui est le plus élevé. L'erreur de linéarité doit être inférieure à 3%. La réponse du photomètre doit être exprimée en unités de transmission. Pour plus de détails sur l'utilisation d'un photomètre UV, consulter la notice du fabricant et le guide de l'EPA (5).

3.2 Réactifs

3.2.1 Air "zéro". Il est préparé selon les besoins (3.1.1) et employé immédiatement. Il doit être sec et exempt de monoxyde d'azote, d'éthylène et de toute autre substance qui pourrait causer une diminution de l'ozone ou de la réponse du détecteur. Pour y parvenir, on fait passer l'air par une série de purificateurs (3.1.6).

3.2.2 Ozone dans l'air. Il est préparé selon les besoins et employé immédiatement (3.1.1).

3.3 Mode opératoire

3.3.1 Étalonnage d'une source d'atmosphères renfermant de l'ozone. Installer le photomètre UV et le laisser réchauffer et se stabiliser selon les instructions du fabricant. S'assurer que le débit dans la cuve est suffisant pour que le contenu en soit évacué complètement en quelques secondes. S'assurer également que le débit de l'atmosphère étalon (ozone dans l'air) ou de l'air zéro dans le distributeur est au moins égal à une fois et demie le débit requis pour le photomètre. Avec celui-ci directement relié à la source d'air zéro par l'intermédiaire du distributeur (fig. 5), établir un I_0 stable. Le robinet V_4 permet de contourner la source d'ozone et par conséquent de vérifier que I_0 n'a pas changé pendant l'étalonnage. Alimenter en courant la source d'ozone, et ajuster le générateur d'ozone pour qu'il produise une concentration d'ozone dans l'air proche de la limite supérieure de la gamme de mesure ($0,8$ à $1,0 \times 10^{-6}$). Chasser le mélange de la cuve et

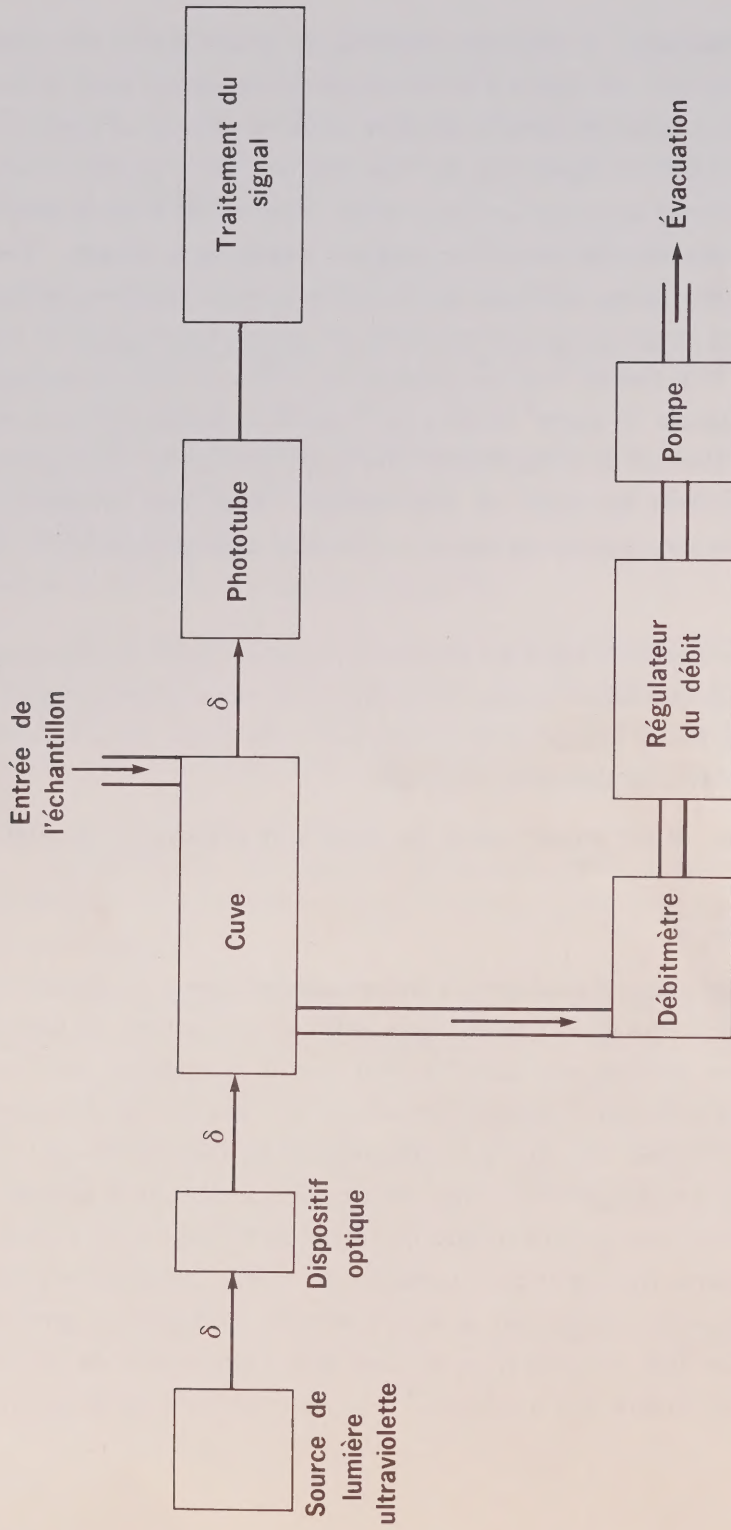


FIGURE 4 PHOTOMÈTRE ULTRAVIOLET

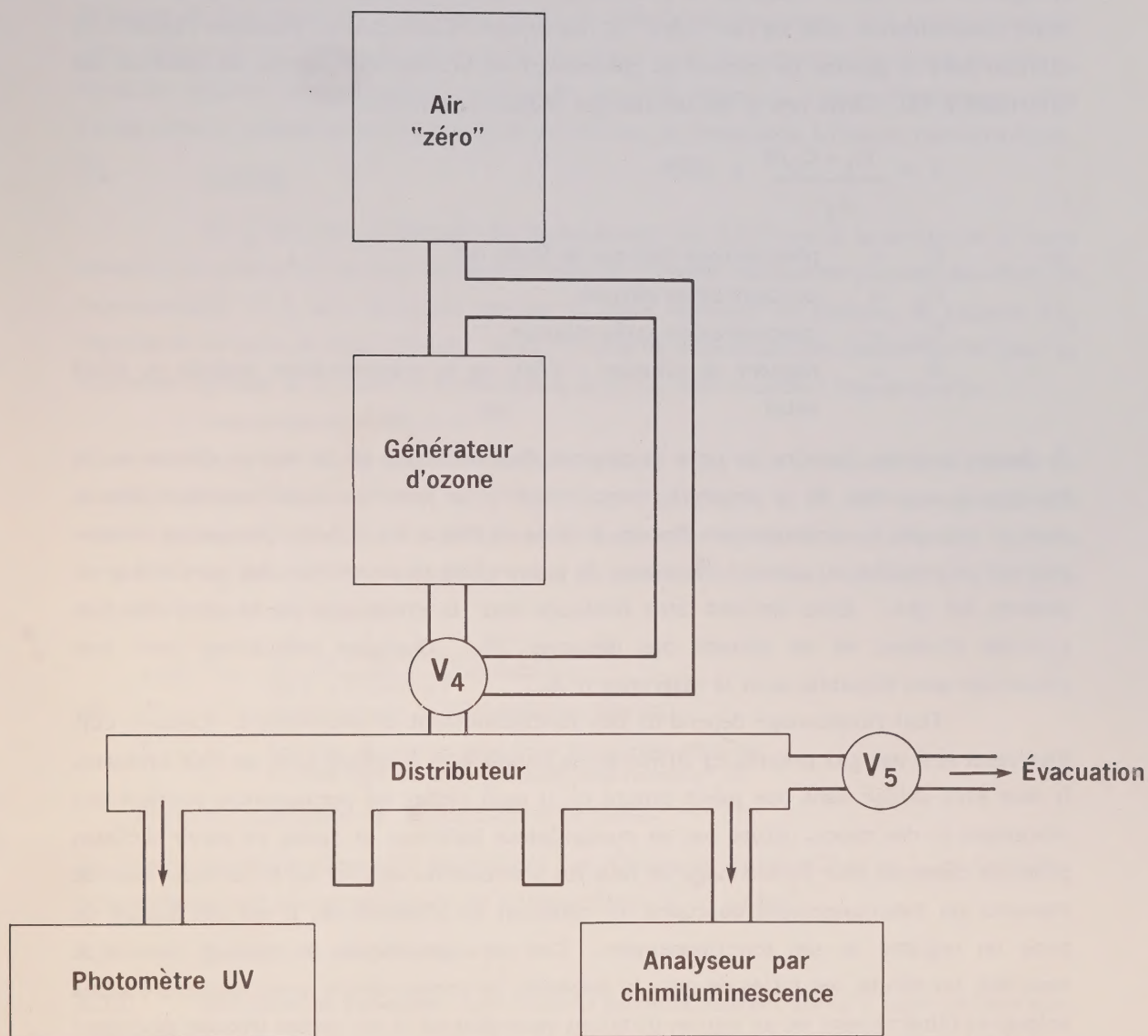


FIGURE 5 CHEMINEMENT DE L'ÉCHANTILLON POUR L'ÉTALONNAGE DE L'ANALYSEUR PAR CHIMILUMINESCENCE

enregistrer une valeur stable de I. Prendre cette valeur en note. Diluer avec exactitude cette concentration avec de l'air "zéro" et réanalyser. Répéter pour plusieurs rapports de dilution dans la gamme de mesure du photomètre et vérifier que l'erreur de linéarité est inférieure à 3%. Cette erreur est définie par l'équation suivante:

$$E = \frac{C_1 - C_2/R}{A_1} \times 100\% \quad (2)$$

ou

E	=	pourcentage d'erreur de linéarité
C ₁	=	concentration initiale
C ₂	=	concentration après dilution
R	=	rapport de dilution = débit de la concentration initiale au débit total

À chaque analyse, prendre en note le courant d'alimentation de la source d'ozone ou la position du manchon de la lampe, la température et la pression de l'échantillon dans la cuve et calculer la concentration d'ozone à l'aide de l'équation 3 (3.4). Des pertes d'ozone peuvent se produire au contact des parois du photomètre et au contact des parties par où passent les gaz. Elles doivent être évaluées pour la correction de la concentration calculée d'ozone, et ne doivent pas dépasser 5%. Quelques indications pour leur évaluation sont discutées dans la référence n° 6.

Tout l'étalonnage dépend du bon fonctionnement du photomètre. Celui-ci doit être réservé à des gaz propres et filtrés et ne jamais être employé avec de l'air ambiant. Il doit être utilisé dans une pièce propre où il peut rester en permanence, protégé des vibrations et des chocs, utilisé par un manipulateur judicieux et fiable et servir d'étalon primaire commun pour l'étalonnage de tous les instruments utilisés sur le terrain. Afin de s'assurer du fonctionnement approprié et cohérent du photomètre, il est nécessaire de tenir un registre de son fonctionnement. Des caractéristiques de celui-ci comme la stabilité, les débits, les fuites de gaz, la linéarité, la comparabilité avec d'autres étalons primaires (directement ou au moyen d'étalons secondaires) et les pertes d'ozone devraient être prises en note, fréquemment d'abord, puis aussi souvent qu'on le jugera nécessaire pour contrôler le fonctionnement une fois que le comportement du photomètre sera connu.

3.3.2 Étalonnage de l'analyseur par chimiluminescence. À cette fin, utiliser le photomètre UV servant d'étalon primaire et le mélange étalon (3.3.1) ou employer un étalon secondaire certifié (section 4). Accorder suffisamment de temps pour que

l'analyseur et le photomètre, ou l'étalon secondaire, se réchauffent et se stabilisent. Prélever de l'air "zéro" (3.2.1) jusqu'à ce que la réponse de l'analyseur soit stable et régler alors celle-ci à un niveau qui convient et prendre en note la concentration correspondante. Produire d'autres concentrations d'ozone de façon à obtenir 5 points d'étalonnage dans l'intervalle de mesure et prendre en note la réponse de l'analyseur à chaque concentration.

3.4 Calculs

Si I_0 désigne l'intensité du rayonnement de 253,7 nm à la sortie de la cuve lorsqu'il n'y circule que de l'air exempt d'ozone ou d'autres substances pouvant absorber ce rayonnement, et I , son intensité lorsque la cuve contient de l'ozone, le rapport I/I_0 représente le taux de transmission. Avec "c" pour la concentration d'ozone et "b" pour la traversée optique de la cuve en centimètres, la loi de Beer-Lambert stipule que la

$$\text{transmission} = I/I_0 = e^{-abc}$$

où la constante "a" est le coefficient d'absorption. Pour l'ozone mesuré à 253,7 nm, ce coefficient vaut $308 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 273,15 K et 101,325 kPa si on fait la moyenne des valeurs publiées (références 7 à 12) (base e). Comme les valeurs de b et de a sont connues et que I et I_0 peuvent être mesurées, toute concentration inconnue d'ozone, c, peut être calculée à l'aide de l'équation 3:

$$c (10^{-6}) = \frac{10^6 \ln(I_0/I) \times T \times 101.325}{ab L \times 273.15 \times P} \quad (3)$$

où T = température de l'échantillon d'air (K)

L = facteur de correction pour les pertes d'ozone
= (1-fraction d'ozone perdue) (référence n° 6)

P = pression de l'échantillon d'air (kPa).

La plupart des photomètres UV fournissent une réponse en unités de I et de I_0 ou calculent automatiquement la concentration en millionnièmes ou en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

3.5 Exactitude et précision

3.5.1 Précision de l'analyse. Les critères suivants peuvent servir à juger de l'acceptabilité des résultats (ramenés à 298,15 K et 101,3 kPa) obtenus par photométrie UV (13).

3.5.1.1 Répétabilité. Les résultats suivants ont été obtenus à l'aide d'un analyseur d'ozone Dasibi, modèle 1003 PC:

N° d'échantillons	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		ppm	
	Concentration	Écart-type	Concentration	Écart-type
960	9,81	2,59	0,005	0,00132
395	290,5	2,71	0,148	0,00138
200	1656,7	4,16	0,844	0,00212

3.5.1.2 Reproductibilité. Les résultats suivants ont été obtenus avec 13 analyseurs Dasibi:

$\mu\text{g}/\text{m}^3$		ppm	
Concentration	Écart-type	Concentration	Écart-type
117,8	6,48	0,06	0,0033
235,6	8,64	0,12	0,0044
785,2	12,96	0,40	0,0066
1766,6	32,19	0,90	0,0164

3.5.2 Justesse

Avec la production d'atmosphères étalons, il peut se produire des erreurs dans la mesure des débits, des températures, des pressions, etc. D'autres erreurs possibles de la méthode photométrique sont examinées dans la référence n° 6.

4 ÉTALONS SECONDAIRES

Il peut s'agir d'un générateur d'ozone ou d'une méthode d'analyse de l'ozone associée à un générateur d'ozone (méthode de titrage en phase gazeuse, méthode par voie humide ou deuxième photomètre UV). Ces étalons doivent ordinairement être transportés du laboratoire où ils sont certifiés par comparaison à un étalon primaire (photomètre UV), jusqu'au lieu d'échantillonnage où ils servent à étalonner l'analyseur par chimiluminescence. Le mode opératoire varie selon l'étalon secondaire choisi. Celui-ci doit être

étalonné aussi souvent qu'il est nécessaire pour qu'il reste juste et chaque fois qu'il est retourné au laboratoire. Pour plus de détails à ce sujet, consulter la référence n° 14. Le choix de l'étalon est laissé à la discrétion de l'utilisateur. Un certain nombre d'études sur les diverses méthodes pouvant servir d'étalons secondaires ont été publiées (références 15 à 19).

Une brève description de quelques étalons est donnée ci-dessous.

4.1 Générateur d'ozone

Transportable, et de caractéristiques similaires à celles du générateur décrit en 3.1.1, il est étalonné au moyen de l'étalon primaire (photomètre UV), transporté jusqu'à l'emplacement de l'analyseur par chimiluminescence et employé aux réglages prédéterminés pour l'étalonnage. L'utilisateur doit s'assurer que la réponse du générateur n'a pas été modifiée entre temps de façon importante.

4.2 Titration en phase gazeuse

Un générateur d'ozone employé comme en 4.1 peut être étalonné indépendamment à l'emplacement de l'analyseur par chimiluminescence si on fait réagir l'ozone avec des atmosphères renfermant des quantités connues de monoxyde d'azote provenant d'un étalon de référence du National Bureau of Standards (NBS) ou d'un étalon secondaire étalonné par comparaison à un étalon du NBS. Cette technique exige un analyseur de monoxyde d'azote pour mesurer l'excès de ce composé qui n'a pas réagi.

4.3 Méthode chimique par voie humide

La méthode à l'iodure de potassium et à l'acide borique (1) ou une modification de celle-ci peut servir à l'étalonnage secondaire. Les étalons de bisulfite employés doivent être étalonnés par comparaison avec les résultats obtenus par captage et mesure de l'ozone produit par un générateur étalonné d'ozone au laboratoire. Ils sont ensuite utilisés à l'emplacement de l'analyseur par chimiluminescence.

4.4 Appareils de mesure

L'étalon secondaire peut être un photomètre UV (autre que celui employé comme étalon primaire), un analyseur par chimiluminescence ou un autre type d'analyseur d'ozone. L'utilisateur doit supposer que le transport entre le laboratoire et l'emplacement d'échantillonnage ne dérange pas l'étalonnage de l'appareil.

RÉFÉRENCES

1. Revisions to the National Ambient Air Quality Standards for Photochemical Oxidants, Federal Register, Vol. 44, No. 28, pp 8202-8237, février 8, 1979.
2. National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards, Federal Register, Vol. 36, No. 84, pp 8186-8201, avril 30, 1971.
3. Nedersrogt, G.W., A. van der Horst, et J. Van Duijn, Rapid Ozone Determination Near an Accelerator, *Nature*, 206:87 (1965).
4. Carroll, H., B. Dimitriadis, et R.M. Ray, A Chemiluminescence Detector for Ozone Measurement, U.S. Bureau of Mines, RI 7650 (1972).
5. Technical Assistance Document for the Calibration of Ambient Ozone Monitors, United States Environmental Protection Agency, EPA-600/4-79-057, septembre 1979.
6. Technical Assistance Document for the Calibration of Ambient Ozone Monitors, publication de l'EPA qu'on peut obtenir de l'EPA Department E (MD-77), Research Triangle Park, North Carolina, 27711.
7. Inn, E.C.Y. and Y. Tanaka, Absorption Coefficient of Ozone in the Ultraviolet and Visible Regions, *J. Opt. Soc. Am.*, 43:870 (1953).
8. Hearn, A.G., Absorption of Ozone in the Ultraviolet and Visible Regions of the Spectrum, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 78:932 (1961).
9. Griggs, M., Absorption Coefficients of Ozone in the Ultraviolet and Visible Regions, *J. Chem. Phys.*, 49:857 (1968).
10. Clyne, M.A.A., et J.A. Coxom, Kinetic Studies of Oxy-Halogen Radical Systems, *Proc. Roy. Soc.*, A303:207 (1968).
11. DeMore, W.B. et O.J. Raper, Hartley Band Extinction Coefficients of Ozone in Gas Phase and in Liquid Nitrogen, Carbon Monoxide and Argon, *Phys. Chem.*, 68:412 (1964).
12. Becker, K.H., U. Schurath, et H. Seitz, Ozone-Olefin Reactions in the Gas Phase I - Rate Constants and Activation Energies, *Int'l. J. Chem. Kinetics*, VI:725 (1974).
13. Dowd, G.F., Precision Statements on Ozone Monitors for ASTM D22.03, Division de la Chimie, Direction générale de l'assainissement de l'air, Environnement Canada, septembre 1980.
14. Transfer Standards for Calibration of Air Monitoring Analyzers for Ozone, United States Environmental Protection Agency, EPA-600/4-79-056, septembre 1979.

15. Post, K. et D.J. Kewley, Calibration of an Ozone Calibration Reference Unit, Clean Air (Australia), 12:2 (1978).
16. Van de Wiel, H.J. et al., International Comparative Programme on Ozone Reference Methods, *Atm. Env.*, 13:555 (1979).
17. Wendt, J. et al., Interagency Comparison of Ultraviolet Photometric Standards for Measuring Ozone Concentrations, National Bureau of Standards, SPS29 (1978).
18. DeMore, W.B. et M. Patapoff, Comparison of Ozone Determinations by Ultraviolet Photometry and Gas-Phase Titration, *Environ. Sci. Tech.*, 10:897 (1976).
19. Hodgeson, J.A., A Survey of Calibration Techniques for Atmospheric Ozone Monitors, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, PB263534 (1977).



Environnement
Canada

Service de la
protection de
l'environnement

Environment
Canada

Environmental
Protection
Service

Méthode de référence normalisée pour le dosage de l'ozone dans l'atmosphère (par chimiluminescence)

Règlements, codes et accords
Rapport EPS 1-AP-73-7 (Révisé)

Direction générale de l'assainissement de l'air
Juillet 1981

Canada